Über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kupfer(2)-sulfids

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Oskar Dorner
aus Rottenburg a. N.

1 9 2 9

Leopold Voss in Leipzig

Dekan: Prof. Dr. KOMMERELL
Referent: Prof. Dr. MEISENHEIMER

Von der Fakultät angenommen am 15. Juli 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 2

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Kurt Fischbeck im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Dr. Kurt Fischbeck,

für das mir in reichem Maße erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Instituts,

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer,

gehorsamst zu danken für das mir während meiner Studienzeit stets erwiesene Wohlwollen.

Der Zweck der folgenden Untersuchung war es, die Größe der Arbeit zu bestimmen, die nötig ist, um ein ungeladenes Schwefelatom aus dem Raumgitter des Kupfersulfids abzulösen und beweglich zu machen. Dazu war es nötig, zunächst eine Methode zu finden, um das Kupfersulfid in reiner Form darzustellen. Nachdem dieses Ziel erreicht und jene Arbeit, die Auflockerungswärme, zu 14,75 Cal. ermittelt war, wurde das Verhalten des Kupfersulfids gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff untersucht und der spezifische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient neu bestimmt, um ein möglichst umfassendes Bild der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Stoffes zu gewinnen.

Der Inhalt der Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte:

1. Ein neues Verfahren zur Reindarstellung von Kupfersulfid.
2. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Kupfersulfid und dessen Auflockerungswärme.
3. Die Reduktion des Kupfersulfids durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.
4. Die Oxydation des Kupfersulfids durch Luft und Sauerstoff.
5. Der spezifische Widerstand des Kupfersulfids und sein Temperaturkoeffizient.

Kapitel I.

Über ein Verfahren zur Reindarstellung von Kupfer-(2)-Sulfid.

Die Reinheit des durch Fällung aus Kupfersalzlösungen hergestellten Kupfer-(2)-Sulfids läßt zu wünschen übrig[1]). Zwar entspricht die Bruttozusammensetzung des gefällten Sulfids häufig gut der Formel CuS. Das erhaltene Pulver enthält jedoch, abgesehen von adsorbiertem Wasser und Salzen sowie von Sulfat, das bei der Trocknung durch teilweise Oxydation entsteht, unter Umständen noch einerseits freien Schwefel und anderseits Sulfür. Um die Oxydation bei der Trocknung zu vermeiden, sind weitgehende Vorsichtsmaßregeln notwendig[2]).

Zu einer Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kupfersulfids benötigten wir ein Präparat, dessen Eigenschaften unabhängig von Zufälligkeiten in der Darstellungsweise waren. Die Herstellung eines solchen Präparates wird im folgenden beschrieben.

Wir ließen zu diesem Zwecke eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf reines Kupferpulver einwirken. Die direkte Vereinigung von Kupfer und Schwefel ist zwar schon verschiedentlich angewandt worden, um das Sulfid zu gewinnen. Systematische Untersuchungen der Reinheit des unter Schwefelkohlenstoff dargestellten Sulfids liegen jedoch nicht vor.

Bei Orlowsly[3]) finden wir den Hinweis, daß die Vereinigung des Kupfers mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht. Freier Schwefel in Schwefelkohlenstoff z. B. kann sofort durch ein blankes Kupferblech erkannt werden. Fischbeck[4]) beobachtete, daß in Lösungen, die 0,5 g Schwefel in

---

[1]) E. Jordis u. E. Schweizer, Z. angew. Chem. 23 (1910), 577; F. Feigl, Z. anal. Chem. 72 (1927), 32.

[2]) J. Coppock, Chem. News 76 (1897), 231, 73 (1896), 262; Brauner, Chem. News 74 (1896), 99.

[3]) A. Orlowsly, Ber. 14 (1881), 2823.

[4]) K. Fischbeck, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 261.

50 cm³ Schwefelkohlenstoff enthalten, nach Einführung von blankem Kupferblech bereits nach einigen Sekunden, Schichten des gebildeten Kupfersulfürs abblättern.

Elben[1]) hat weitere Beobachtungen in dieser Richtung beschrieben. Er stellte fest, daß frisch reduziertes Kupferpulver aus schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff mehr Schwefel aufnimmt, als der Zusammensetzung Cu_2S entspricht. Die Schwefelaufnahme nach Erreichung der Zusammensetzung des Sulfürs war viel langsamer. Da der Versuch jedoch bei einer Umsetzung von 70%, berechnet auf CuS, abgebrochen wurde, konnten über das Endprodukt keine Angaben gemacht werden.

Da es nicht unmöglich erschien, auf diesem Wege zu einem reinen Kupfersulfid zu gelangen, oder anderenfalls die Frage entschieden werden konnte, ob sich ein Sulfid höherer Zusammensetzung als CuS bildet, wurden diese Untersuchungen fortgesetzt.

a) Die Herstellung der Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Sulfids aus den Komponenten.

Als Kupferpulver wurde zunächst ein vorrätiges Pulver verwendet. Da dasselbe weitgehend in Oxyd übergegangen war, wurde es im lebhaften Wasserstoffstrom 6 Stunden lang auf 400° erhitzt. Das ursprünglich braunschwarze Kupferpulver nahm hierbei eine hellrote Farbe an, ohne jedoch allen Sauerstoff zu verlieren. Diese Eigentümlichkeit beruht auf der starken Absorptionsfähigkeit des Kupfers für Wasserdampf, worauf Palmer[2]) hingewiesen hat. Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur war nicht möglich, da in diesem Falle ein Sintern der Reaktionsmasse und damit eine Verminderung der wirksamen Oberfläche eingetreten wäre.

Deshalb wurde nun Kupferoxalat als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kupferpulvers verwendet. Die Zersetzung des Oxalates liefert ein reines und überaus fein verteiltes Metallpulver. Einige Schwierigkeit bereitete die Filtration des äußerst feinpulverigen Oxalates; denn Papierfilter sollten wegen der damit verbundenen Gefahr des Einschleppens von Filterfasern nicht verwendet werden. Denn die Analyse der Reaktionsprodukte kann bei Verwendung kohlenstofffreier Substanz wesentlich einfacher gestaltet werden.

[1]) E. Elben, Diss. Tübingen 1928.

[2]) W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 103 (1923), 444.

Es mußte daher ein Weg ausfindig gemacht werden, der unter Umgehung von Papierfiltern eine genügende Filtration im Glasfiltertiegel ermöglichte. Nach einigen vergeblichen Versuchen, das Oxalat in kristallinischer Form niederzuschlagen, gelang dies recht gut in folgender Weise: Reines Kupfersulfat wurde in Wasser gelöst, mit derselben Menge konz. Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Die etwas mehr als äquivalente Menge Oxalsäure wurde nach dem Auflösen in Wasser und erfolgtem Erhitzen zum Sieden in dünnem Strahle zugegeben. Der entstandene Niederschlag, der sich rasch absetzte, wurde wiederholt mit heißem Wasser dekantiert und nach dem Überbringen auf einen Filtertiegel mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.

Das erhaltene Oxalat wurde nun bei 130° möglichst von Kristallwasser befreit und sodann im elektrischen Ofen, unter beständigem Durchleiten von in üblicher Weise gereinigtem Wasserstoff, auf 220° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat die Zersetzung plötzlich ein unter beträchtlicher Temperatursteigerung. In manchen Fällen stieg die Temperatur um mehr als 100°. Bei 220—260° wurde daraufhin — immer unter Durchleiten von Wasserstoff — noch weiter erhitzt und schließlich im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Das Zersetzungsprodukt hatte eine schöne hellrote Farbe. Größere Konglomerate zerfielen bei gelindem Druck in staubfeines Pulver.

Das Pulver wurde dauernd in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt. Eine Prüfung seines Kupfergehaltes ergab durch Oxydation 99,97%, durch elektrolytische Bestimmung in salpetersaurer Lösung 99,84% Kupfer. An der Luft änderte das Kupferpulver unter Oxydation sehr rasch seine Farbe.

Der zur Verwendung gelangende Schwefel war durch Auflösen von reinem Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Filtration der Lösung im Glasfiltertiegel und nachfolgender Ausfällung mit leicht siedendem Petroläther erhalten worden. Bei langsamer Zugabe des Petroläthers und gleichzeitigem Umschütteln des Gefäßes konnte der Schwefel in feiner Form (Korngröße 0,01 mm) erhalten werden. Der Schwefel wurde im Glasfiltertiegel mehrmals mit Petroläther ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Er löste sich leicht, und wie durch entsprechende Versuche festgestellt wurde, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen, in Schwefelkohlenstoff.

b) Die Vereinigung von Kupfer und Schwefel unter Schwefelkohlenstoff.

3 g des wie oben dargestellten Kupferpulvers wurden mit der zur Bildung von Kupfersulfid erforderlichen Menge Schwefel innig vermengt und einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zugegeben. Unter Feuererscheinung und Verdampfen von reichlichen Mengen Schwefel entstand ein grauschwarzes Produkt — wohl Kupfersulfür —, das jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Wurde eine verdünnte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zugegeben, so verlief die Einwirkung wesentlich ruhiger, obwohl auch hier die Umsetzung noch recht lebhaft war. Es kam unter Umständen zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs. Jedoch blieben von dem in äquivalenten Mengen zugesetzten Schwefel stets beträchtliche Mengen an der Reaktion unbeteiligt. Hieran vermochte auch stundenlanges Kochen der Lösung nichts zu ändern.

Es lag nahe, diese außerordentlich langsame Bildungsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung bei erhöhtem Druck zu beschleunigen. Daher wurde das Kupferpulver mit einer mehr als äquivalenten Menge von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel in ein Bombenrohr eingeschlossen und dasselbe 4 Stunden lang der Temperatur strömenden Wasserdampfes ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Überbringen auf einen Glasfiltertiegel mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nach dem Verdampfen keinen Rückstand an Schwefel mehr erkennen ließ.

Die Analyse hatte nun zu entscheiden:

1. Was bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Kupferpulver bei Raumtemperatur?

2. Welche Zusammensetzung hat das bei höherer Temperatur im Bombenrohr dargestellte Endprodukt der Reaktion?

Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts bei Raumtemperatur wird verschieden ausfallen, je nach den angewandten Mengenverhältnissen, der Reaktionstemperatur und vor allem der Dauer der Einwirkung. Eine genaue Ermittlung der Zusammensetzung war daher überflüssig. Aus den nachstehenden Angaben läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß sich in sehr kurzer Zeit ein der Zusammensetzung Cu_2S nahe entsprechendes Produkt bildet und daß dieses sehr langsam weiter in Kupfersulfid übergeht.

Zu 1 g fein zerriebenem Kupferpulver wurde Schwefelkohlenstoff zugegeben und unter beständigem Umrühren 0,54 g in Schwefelkohlenstoff gelöster Schwefel langsam zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Glasfiltertiegel von nicht umgesetztem Schwefel

durch wiederholtes Waschen mit Schwefelkohlenstoff befreit und bei 100° getrocknet, bis kein Geruch nach Schwefelkohlenstoff mehr bemerkbar war, und hierauf die Gewichtszunahme festgestellt. Absolute Gewichtskonstanz beim Trocknen war nicht zu erreichen. Die Gewichtszunahme — ausschließlich als Schwefelaufnahme angesetzt — ergab einen Schwefelgehalt von 21,32% (Cu_2S theor. 20,14% S).

Die Analyse des Reaktionsprodukts, zumal die Schwefelbestimmung, machte Schwierigkeiten. Zur raschen Orientierung über den Kupfergehalt wurde mit Vorteil die einfache Methode des Abröstens des Reaktionsprodukts zum Kupferoxyd angewandt. Diese Methode liefert, wie von Wilke-Dörfurt und Rhein[1]) nachgewiesen wurde, bei Abwesenheit von Kohlenstoff durchaus brauchbare Werte. Das Reaktionsprodukt zerspritzte allerdings im Tiegel, so daß Verluste nie ausgeschlossen waren.

Aus der Reihe der zahlreichen Bestimmungsmethoden wurde zuletzt die von Jordis und Schweizer[2]) (Königswasser und Brom als Oxydationsmittel) als geeignetste ausgewählt. Nach dieser Methode wurde im Mittel von zwei Schwefelbestimmungen der Gehalt des Reaktionsprodukts an Schwefel zu 20,69% ermittelt. Hier war zur Herstellung eine sehr verdünnte Schwefel-Lösung verwendet worden. Kupferbestimmungen eines dritten Produkts nach Wilke-Dörfurt und Rhein ergaben 78,72% und 78,81% Cu (Cu_2S theoretisch 79,86% Cu).

Bei der Untersuchung des im Bombenrohr entstandenen Produkts waren diese Schwierigkeiten noch größer. Nach der Methode von Jordis-Schweizer behandelte Proben mußten in zahlreichen Fällen verworfen werden, da eine Oxydation des bei Zugabe des Oxydationsmittels abgeschiedenen und zu Kügelchen zusammengeballten Schwefels auch bei noch so langer Einwirkung des Oxydationsmittels nicht immer zu erreichen war. Unerklärlicherweise ließen sich manche Proben wieder ohne jede Schwierigkeit oxydieren. Ähnliche Erfahrungen machte auch Rosenhaupt[3]). Die von ihm bei der Analyse von gefälltem Kupfersulfid gefundenen Schwefelmengen waren stets zu niedrig und differierten erheblich voneinander, so daß er schließlich den Schwefelgehalt indirekt bestimmte. In Tabelle 1 sind eine Reihe nach verschiedenen Methoden ermittelter Werte wiedergegeben, die zeigen, daß die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes annähernd der Formel CuS entspricht.

[1]) E. Wilke-Dörfurt u. U. Rhein, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 380.

[2]) E. Jordis u. E. Schweizer, Z. angew. Chem. 23 (1910), 577.

[3]) W. Rosenhaupt, Diss. Erlangen 1906.

Tabelle 1.

% Cu	% S	Art der Trocknung	Bestimmungsmethode a) für Cu; b) für S
65,23 65,16	32,91	1 Stunde bei 80° an Luft	a) Wilke-Dörfurt b) Jordis-Schweizer
66,11	33,03	Vakuum, 10 Minuten bei 60°	a) Jordis-Schweizer b) Fresenius'sche Schmelzmethode
66,28 66,24	32,00	CO_2-Strom bei 100°	a) b) Jordis-Schweizer
66,47	33,53	Theorie (CuS)	

Die Abweichungen vom theoretischen Wert sind zum Teil auf einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff und Wasser zurückzuführen. Die Präparate behalten nämlich geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff sowie Wasser, selbst bei langem Erhitzen auf 100°, noch hartnäckig zurück. Eine Trocknung bis zur absoluten Gewichtskonstanz war nicht zu erreichen. Bei der Trocknung an der Luft macht sich die Oxydation des feuchten Präparats zum Sulfat schon deutlich bemerkbar. Im Kohlensäurestrom ist die Möglichkeit der teilweisen Abdissoziation von Schwefel bei 100° nicht ausgeschlossen. Auch dieses Präparat war somit noch nicht ganz rein.

c) Die Darstellung von reinem Kupfersulfid.

Aus den vorstehenden Versuchen wurde ein Verfahren entwickelt, um zu ganz reinem Kupfersulfid zu gelangen. Eine beliebige Menge aus Kupferoxalat hergestellten Kupferpulvers wurde im Mörser fein zerrieben und nach dem Umschütteln in ein Becherglas so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, daß das Pulver damit gut bedeckt war. Dann wurde etwas mehr Schwefel, als zur Bildung von Sulfür erforderlich war, in reichlich Schwefelkohlenstoff aufgelöst und diese Lösung unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde noch feucht in ein Bombenrohr übergeführt, mit etwa der doppelten, zur Bildung von Kupfersulfid erforderlichen Menge Schwefel überschichtet und das Bombenrohr so weit als möglich mit Schwefelkohlenstoff aufgefüllt. Dann wurde das Rohr in eine Trommel gebracht und hierin während des vierstündigen Durchleitens von Wasserdampf dauernd um die Querachse gedreht. Hiernach wurde das Reaktionsprodukt in einen Glasfiltertiegel übergespült, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, der Schwefelkohlenstoff an der Pumpe möglichst abgesaugt und das Sulfid endlich 1—2 Stunden im Vakuum von etwa 0,1—1 mm bei 90—100° getrocknet.

Die Analyse wurde nach dem Verfahren von Jordis und Schweizer[1]) ausgeführt. Aus 0,5004 g bzw. 0,4933 g des Reaktionsprodukts wurden erhalten: 0,3322 g bzw. 0,3280 g Cu, entsprechend 66,39% und 66,49% Cu. Bei der Schwefelbestimmung wurden aus 0,5662 g bzw. 0,5254 g Sulfid 1,3796 g bzw. 1,2744 g $BaSO_4$ erhalten, woraus sich ein Gehalt an Schwefel von 33,46% bzw. 33,32% ergibt. Der Schwefelgehalt bleibt etwas hinter dem theoretischen Wert zurück (um 0,07 bzw. 0,21%), was bei Berücksichtigung der erwähnten Schwierigkeiten erklärlich ist. Die Möglichkeit einer teilweisen Schwefelentziehung beim Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff erscheint ausgeschlossen. In besonderen Versuchen wurde nämlich festgestellt, daß die Extraktion des Reaktionsprodukts mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet auch nach 3 Stunden noch keinen Gewichtsverlust ergab.

Die Übereinstimmung der Analysenzahlen mit dem theoretischen Wert berechtigt zu dem Schluß, daß auf diesem Wege ein für die meisten Zwecke als rein zu bezeichnendes Kupfersulfid erhalten wird. Da der Schwefelgehalt in keinem Fall den für CuS theoretischen Wert überschreitet, ist die Bildung eines polysulfidartigen Produkts auf diesem Wege äußerst unwahrscheinlich.

Das erhaltene Kupfersulfid zeigt eine schöne dunkelblaue Farbe, ist ein ausgezeichneter Leiter des elektrischen Stromes und löst sich in Cyankalium, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Korngröße beträgt 0,01—0,001 mm.

[1]) E. Jordis u. E. Schweizer, Z. angew. Chem. 23 (1910), 577.

Kapitel II.

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von Kupfersulfid und dessen Auflockerungswärme.

Das Ziel dieser Untersuchung war, die im folgenden näher charakterisierte Auflockerungswärme des Kupfersulfids zu ermitteln. Es wird gezeigt, in welcher Weise sich diese aus der Bildungswärme und der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Sulfids berechnen läßt.

A. Theoretischer Teil.

Wie in Kapitel I gezeigt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung auf Kupferpulver in erster Phase sehr rasch Kupfersulfür. Die weitere Schwefelaufnahme bis zum Sulfid erfolgt mit viel kleinerer, meßbarer Geschwindigkeit. Sie wächst pro 10^0 Temperaturerhöhung bei Raumtemperatur um etwa das $3^1/_2$ fache ihres Betrages. Dieser bei höheren Temperaturen außerordentlich rasch zum Kupfersulfid führende Vorgang verläuft folgendermaßen: Der Schwefel muß durch die kristalline Schicht des oberflächlich gebildeten Sulfids diffundieren, um mit dem darunterliegenden Sulfür reagieren zu können. Die Verdickungsgeschwindigkeit der Sulfidschicht ist proportional: 1. dem Konzentrationsgefälle des diffundierenden Agens in der Schicht, und 2. der Beweglichkeit des diffundierenden Agens in derselben. Da beide Faktoren sehr rasch mit der Temperatur zunehmen, ist das rasche Anwachsen der Bildungsgeschwindigkeit verständlich.

Beweglich ist ein Bestandteil des Gitters nur dann, wenn er die zu seiner Abtrennung nötige Energie aufgenommen hat. Da zu allen Reaktionen, an denen sich die Gitterbausteine beteiligen, diese Abtrennung der erste Schritt ist, ist ersichtlich, von welcher Wichtigkeit die Kenntnis der zur Herbeiführung des Auflockerungszustandes nötigen Energie ist.

Die Auflockerung eines Kristalls ist mit der Dissoziation in Gasen und Lösungen in Parallele zu setzen. Sie kann wie diese auf zwei

durchaus verschiedenen Wegen erfolgen. Das Ammoniumchlorid z. B. dissoziiert im Dampf nach der Gleichung $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ in zwei ungeladene Teilchen, in der wäßrigen Lösung dagegen nach der Gleichung $NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$ in zwei Ionen. Ganz entsprechend kann in manchen Kristallen, z. B. im Kupfersulfür, einerseits eine Abtrennung von Ionen erfolgen, denn dieser Stoff zeigt ein elektrolytisches Leitvermögen. Andererseits tritt in nicht minder großem Ausmaße eine Abspaltung von ungeladenen Atomen ein. Das folgt einmal daraus, daß das Kupfersulfür einen, wenigstens bei höheren Temperaturen, gut meßbaren Schwefeldampfdruck besitzt, zum anderen aus der Tatsache, daß der Schwefel mit großer Geschwindigkeit und bei recht niedriger Temperatur das Sulfür zu durchdringen vermag.

In anderen Fällen, wie z. B. beim Kupfersulfid, ist die Ionenbeweglichkeit verschwindend klein, bewegliche Atome sind jedoch in größerer Zahl vorhanden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit v der Sulfidschicht ist, wie gesagt, durch zwei Faktoren gegeben: 1. die Zahl der beweglichen Schwefelatome im Raumgitter a und 2. das Konzentrationsgefälle Δc. Verknüpft man die beiden Größen durch einen, den Maßeinheiten Rechnung tragenden temperaturunabhängigen Faktor k, so wird:

$$v = k \cdot a \cdot \Delta c \tag{1}$$

Δc ist der Überschuß der beweglichen Schwefelatome auf derjenigen Seite der Sulfidschicht, von der sie eintreten, über den auf der anderen Seite vorhandenen Minimalbetrag. Da letzterer gleich Null zu setzen ist, hängt die Diffusionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration c des Schwefels auf der Eintrittsseite ab. Somit wird

$$v = k \cdot a \cdot c\,. \tag{2}$$

Wird Gleichung (2) zuerst logarithmiert und dann nach $1/T$ differenziert, so folgt

$$\ln v = \ln k + \ln a + \ln c \tag{3}$$

$$\frac{d \ln v}{d \frac{1}{T}} = \frac{d \ln a}{d \frac{1}{T}} + \frac{d \ln c}{d \frac{1}{T}} \tag{4}$$

k ist temperaturunabhängig, sein Differentialquotient also gleich Null.

Die einzelnen Glieder der Gleichung (4) entsprechen nach Multiplikation mit der Gaskonstanten R verschiedenen Wärmemengen. Und zwar ergibt, wie gleich erörtert wird, das erste Glied auf der rechten Seite die gesuchte Auflockerungswärme A.

Bezeichnet man als den Auflockerungsgrad α den Bruchteil aller im Gitter vorhandenen Schwefelatome, die durch Aufnahme der Auflockerungswärme A Beweglichkeit erlangt haben, so kann man, da α sehr klein gegen 1 ist, die Zahl der beweglichen Atome pro Mol a als proportional diesem Auflockerungsgrad α ansehen. Das Verhältnis der beweglichen Atome zu den nicht beweglichen ist für jede Temperatur konstant:

$$k_a = \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Diese Auflockerungskonstante k_a ist für $\alpha \ll 1$ proportional der Zahl a der beweglichen Atome pro Mol. Da zwischen den beweglichen und den nicht beweglichen Gitterelementen ein dynamisches Gleichgewicht besteht, so wird sich diese Auflockerungskonstante k_a wie jede Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur nach dem VAN'T HOFF'schen Gesetz verändern:

$$\frac{d \ln k_a}{d T} = \frac{d \ln a}{d T} = - \frac{A}{R T^2}. \tag{5}$$

Diese Formel geht über in:

$$R \frac{d \ln a}{d \frac{1}{T}} = A. \tag{6}$$

Die Änderung des Logarithmus der Beweglichkeit mit der reziproken absoluten Temperatur ergibt also nach Multiplikation mit R die Auflockerungswärme.

Der zweite Ausdruck, auf der rechten Seite der Formel (4), die Änderung des Logarithmus c mit der reziproken absoluten Temperatur entspricht ebenfalls einer Wärmemenge, und zwar ist letztere nach Multiplikation mit R gleich der Lösungswärme L des Schwefels im Kupfersulfid. Im vorliegenden Falle, bei der Bildung von Kupfersulfid aus Kupfersulfür und in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel, ist L die Arbeit, die nötig ist, um 1 Mol des diffundierenden Schwefels aus dem im Schwefelkohlenstoff gelösten S_8-Molekül abzuspalten und in die bereits gebildete CuS-Schicht zu überführen. Das Gleichgewicht zwischen der in erster Annäherung temperaturunabhängigen Konzentration der im Schwefelkohlenstoff vorhandenen S_8-Moleküle und der Konzentration c der zur Diffusion befähigten Schwefelteilchen in der

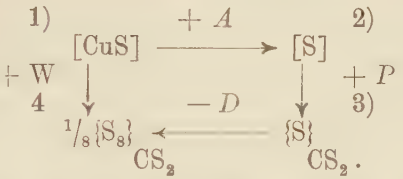
Oberfläche des Sulfids verschiebt sich mit der Temperatur nach dem gleichen VAN'T HOFF'schen Gesetz:

$$R \frac{d \ln c}{d \frac{1}{T}} = L. \tag{7}$$

Man kann also statt Gleichung (4) folgendermaßen schreiben:

$$Q_v = A + L\,; \tag{8}$$

wo Q_v die aus der Änderung des Logarithmus v mit der reziproken Temperatur sich ergebende Wärmemenge ist. Der Temperaturkoeffizient der Verdickungsgeschwindigkeit ergibt somit die Summe zweier Größen, von denen eine (L) eliminiert werden muß. Dieses gelingt unter Zuhilfenahme des folgenden isothermen Kreisprozesses:



Um aus dem Kupfersulfid 1 Mol Schwefel in den Schwefelkohlenstoff überzuführen (1 —➤ 4), bedarf es der Zufuhr der Dissoziationswärme W von Kupfersulfid in Kupfersulfür und den vom Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel. Diesen Vorgang kann man sich in drei Teilvorgänge zerlegt denken: 1. muß ein Schwefelatom — [S] — innerhalb des Gitters von diesem losgelöst werden (1 —➤ 2). Dazu bedarf es der Auflockerungswärme A; 2. muß dieses Teilchen in den Schwefelkohlenstoff übertreten (2 —➤ 3). Dazu muß eine Lösungswärme P zugeführt werden; 3. die entstandenen {S}-Atome vereinigen sich im Schwefelkohlenstoff zu den dort normalerweise vorhandenen $\{S_8\}$-Molekülen (3 —➤ 4). Dabei wird die Wärmemenge D frei. Es besteht somit die Energiegleichung:

$$W = A + P - D \tag{9}$$

Die oben eingeführte Lösungswärme L ergibt sich zu $D - P$. Denn um den Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff in das Sulfid hineinzubringen, muß erst die Spaltung des Moleküls in die S-Teilchen durchgeführt, d. h. D Cal. müssen zugeführt werden, alsdann erhält man bei der Kondensation dieser Teilchen aus der flüssigen Phase in das Sulfid hinein die Kondensationswärme P zurück. Es bestehen also folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} Q_v &= A + D - P \\ W &= A + P - D \end{aligned} \qquad (10)$$

$$\begin{aligned} Q_v + W &= 2A \\ A &= {}^1/_2 (Q_v + W) . \end{aligned} \qquad (11)$$

Die Bestimmung von Q_v ergab, wie aus Abschnitt B zu ersehen ist, 24,06 Cal. Die Wärmemenge W ließ sich unter Zuhilfenahme eines weiteren isothermen Kreisprozesses ermitteln:

$$\begin{array}{ccc} 2[CuS] & \xrightarrow{+\,T} & [Cu_2S] + {}^1/_8(S_8) \\ +\,W \downarrow & & \downarrow -\,U \\ [Cu_2S] + {}^1/_8\{S_8\} & \xrightarrow[CS_2]{+\,V} & [Cu_2S] + {}^1/_8[S_8] \end{array}$$

Um aus dem Kupfersulfid 1 Mol gasförmigen Schwefel in den Gasraum überzuführen, bedarf es der Zufuhr der Dissoziationsenergie T. Diese Größe ergibt sich aus der Dampfdruckkurve des Kupfersulfids. Beim Übergang des dampfförmigen Schwefels in den festen Zustand erhält man die Verdampfungswärme U des Schwefels zurück. Zur Auflösung in Schwefelkohlenstoff bedarf es endlich noch der Zufuhr der Lösungswärme V des Schwefels in Schwefelkohlenstoff. Die hierbei aufzuwendende Energiesumme ist offenbar derjenigen gleich, die zur direkten Überführung des Sulfidschwefels in den Schwefelkohlenstoff erforderlich ist. Es folgt:

$$W = T - U + V . \qquad (12)$$

Die Dissoziationsenergie T wurde aus der Dampfdruckkurve des Kupfersulfids zu 54 Cal entnommen. Über die Größe des Partialdruckes des Schwefels über dem Kupfersulfid liegen verschiedene Messungen vor. Preuner und Brockmöller[1]) verwerteten Beobachtungen von Wasjuchnowa[2]) und errechneten hieraus den Gesamtdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid, außerdem nahmen sie neue Messungen vor. Andere Messungen stammen von Allen und Lombard[3]), sowie von Parravano und Malquori.[4]) Die Übereinstimmung der Werte für den Dampfdruck ist im allgemeinen nicht sehr gut. Die größte Abweichung zeigen die Werte von Preuner

[1]) G. Preuner und L. Brockmöller, Z. phys. Chem. **81** (1912), 129.
[2]) M. Wasjuchnowa, Diss. Berlin 1909.
[3]) E. T. Allen und R. H. Lombard, Sill. Journ. (4) **43** (1917), 175.
[4]) N. Parravano und G. Malquori, Gazz. chim. Ital. **58** (1927), 279.

und Brockmöller. Am besten ist die Übereinstimmung zwischen den Werten von Allen und Lombard, und denen von Wasjuchnowa. Bei höheren Temperaturen nähern sich auch die Werte von Parravano und Malquori den letzteren.

Um zu entscheiden, welchen Werten die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, wurde eine Angabe von Posnjak, Allen und Mervin[1]) ausgewertet. Diese fanden, daß bei Temperaturen über 358° C das Kupfersulfid in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre seinen Schwefel verliert und in Sulfür übergeht, und daß unterhalb dieser Temperatur das Sulfür Schwefel aufnimmt und in das Sulfid übergeht. Über 358° C ist also der Schwefelpartialdruck des Kupfersulfids größer als der des Schwefelwasserstoffs, unterhalb 358° kleiner. Bei dieser Temperatur müssen beide gleich sein. Man braucht also nur den Partialdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid bei 358° durch Extrapolation sowohl aus der Dampfdruckkurve von Preuner und Brockmöller, als auch aus der von Allen und Lombard, kombiniert mit der von Wasjuchnowa zu ermitteln und mit dem Partialdruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff bei 358° zu vergleichen. Die Extrapolation ist zulässig, da sie sich nur über ein Temperaturintervall von etwa 50° C erstreckt.

Der Dampfdruck des Schwefels über dem Kupfersulfid, aus der Kurve von Allen und Lombard extrapoliert, beträgt bei 358° C: $P_{S_8} = 0{,}126-0{,}105$ mm; aus der Kurve von Preuner und Brockmöller folgt für dieselbe Temperatur $P_{S_8} = 0{,}79$ mm. Bei der gleichen Temperatur beträgt der Partialdruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff annähernd 0,135 mm Hg, wie aus den Angaben über den Dissoziationsgrad des Schwefelwasserstoffes hervorgeht[2]).

Mithin dürfte der Wert von Allen und Lombard das größere Zutrauen verdienen. Die Messungen von Preuner und Brockmöller bei den tieferen Temperaturen sind wohl aus irgendeinem Grunde entstellt, so daß sie eine Extrapolation bis zu dieser Temperatur nicht zulassen.

Die Verdampfungswärme l' des Schwefels wurde aus der Dampfdruckkurve von Ruff und Graf[3]) zu 14 Cal entnommen. Die Lösungswärme von rhombischem Schwefel in CS_2 beträgt für 1 g nach

[1]) E. Posnjak, E. T. Allen und H. Mervin, Z. anorg. Chem. 94 (1916), 95.
[2]) Abeggs Handbuch d. anorg. Chemie. Bd. 4, 1. Hälfte, S. 231.
[3]) O. Ruff und H. Graf, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 209.

Berthelot[1]) etwa 12,8 Cal, nach Pickering[2]) 14,7 Cal. Legt man den Mittelwert (13,75 Cal pro g) zugrunde, so erhält man für V 3,53 Cal. Alle diese Wärmemengen beziehen sich auf 1 Molekül Schwefel.

Für W folgt hieraus: $W = {}^1/_8\,(54 - 14 + 3{,}5) = 5{,}44$ Cal und da $Q_v = 24{,}06$ Cal (s. S. 24), so ergibt sich die gesuchte Auflockerungswärme des Kupfersulfids aus der Formel $A = {}^1/_2\,(Q_v + W)$ zu

14,75 Cal pro Gramm-Atom.

Bei den von Fischbeck und Jellinghaus[3]) ausgeführten Untersuchungen, die Auflockerungswärme des Silbersulfids zu bestimmen, wurde die Konzentration des diffundierenden Schwefels in der Silbersulfidschicht dem Dampfdruck des ersteren proportional gesetzt. Das ist nach diesen Überlegungen nicht zulässig. Man findet nach dieser neuen Berechnungsmethode aus den damals ermittelten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit die Auflockerungswärme des Silbersulfids zu 14 Cal. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit des α-Ag_2S ergibt nach Messungen von Tubandt, Reinhold und Jost[4]) eine Wärmemenge von etwa 52,6 Cal. Hieraus wird ersichtlich, daß die Auflockerung bis zur Ionenbeweglichkeit und die Auflockerung bis zur Beweglichkeit ungeladener Teilchen verschiedene Zustände des Kristalls darstellen.

Auch beim Kupfersulfid steht die Auflockerungswärme, die wir ermittelt haben, in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der (metallischen) elektrischen Leitfähigkeit dieses Stoffes.

B. Experimenteller Teil.

a) Die Versuchsanordnung.

Zunächst wurden folgende Vorversuche angestellt: Eine bestimmte Menge Kupfer wurde in einem Glasfiltertiegel genau abgewogen und dieser in eine Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung eingelassen. Diese Lösung befand sich in einem mit Rückflußkühler

[1]) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4) **26** (1872), 462.

[2]) S. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **53** (1888), 865.

[3]) K. Fischbeck und W. Jellinghaus, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 55.

[4]) C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 265.

verbundenen Gefäß, das in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Zu bestimmten Zeiten wurde der Tiegel herausgenommen und nach dem Waschen und Trocknen die Gewichtszunahme festgestellt.

Von Nachteil war hierbei, daß die Lösung in der Nähe der Substanz an Schwefel verarmte, wodurch unbestimmte Konzentrationsverhältnisse auftraten. Außerdem konnte die Temperatur nicht über die Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs gesteigert werden. Endlich mußte auch das wiederholte Trocknen auf die Oberflächenbeschaffenheit des Reaktionsproduktes einen nachteiligen Einfluß haben. Die erhaltenen Resultate wurden daher verworfen.

Tabelle 2.

Zeit in Tagen nach Beginn	Aufgenommene Menge Schwefel in g	% Schwefel ber. für CuS
1/12	0,5751	58 38
1/6	0,5799	58,87
3/4	0,5988	60,79
2	0,6493	65,92
7	0,7145	72,54
10	0,7673	77,90
19	0,8260	83,86
30	0,8725	88,58
40	0,8916	90,52
56	0,9160	93,00
72	0,9297	94,38
89	0,9406	95,49
170	0,9615	97,61
228	0,9701	98,49

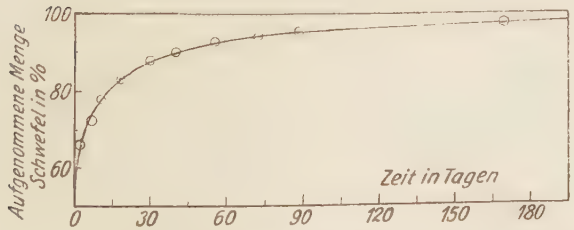


Fig. 1. Schwefelaufnahme von Kupferpulver aus Schwefel–Schwefelkohlenstofflösung bei 20° C.

Um jedoch zu zeigen, wie lange die Schwefelaufnahme des Sulfürs im Gange bleibt, sei eine bei 20° ermittelte Versuchsreihe wiedergegeben (Tabelle 2, Fig. 1).

Eingewogen wurden 1,9525 g Cu. Die Schwefelkohlenstofflösung war mit Schwefel gesättigt. Die Trocknung erfolgte bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz.

Alle Versuche, die Abnahme der Konzentration des Schwefels im Schwefelkohlenstoff mit hinreichender Genauigkeit zu verfolgen, schlugen fehl. Colorimetrisch ließen sich die Konzentrationsunterschiede nicht messen, da die Farbunterschiede der Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung nicht stark genug waren. Die refraktometrische Bestimmung des Schwefelgehaltes scheiterte an den verhältnismäßig großen Schwankungen des Brechungsindex bei geringen Temperaturänderungen. Schließlich wurde folgender Weg eingeschlagen und beibehalten:

Zu Kupferpulver wurde unter beständigem Umrühren in Schwefelkohlenstoff gelöster Schwefel gegeben, bis es annähernd die Zusammensetzung Cu_2S erreicht hatte und das Produkt nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff bei 100° im Vakuum getrocknet. Der Einfachheit halber sei dieses Produkt in der Folge als Sulfür bezeichnet, wenngleich seine Zusammensetzung, wie in Kapitel I gezeigt wurde, der des Sulfürs nicht ganz genau entspricht. Stets gleiche Mengen des Sulfürs wurden im Mörser fein zerrieben und mit Hilfe eines Capillartrichters in Bombenröhrchen von stets gleicher Größe und gleichem Durchmesser eingewogen.

Als Ausgangsmaterial wurde das Sulfür und nicht direkt das Kupferpulver verwendet, weil bei Zugabe von Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung zu dem in den Röhrchen befindlichen Kupferpulver stets eine so heftige Reaktion eintrat, daß Teile der Substanz herausgeschleudert wurden. Die Röhrchen wurden nun am offenen Ende zu einer Capillaren ausgezogen, in eine Kältemischung gesteckt und Schwefellösung aus einer Mikrobürette mit Capillarhahn zugegeben.

Zu je 0,2500 g Sulfür wurden in dieser Weise je 1,5 cm^3 Schwefellösung zugesetzt. 30 cm^3 dieser Lösung enthielten genau 2 g Schwefel. Die verwendete Schwefelmenge (0,1000 g) entsprach demnach annähernd der doppelten zur Bildung des Sulfids erforderlichen Menge (theoretisch 0,0504 g S).

Bei dem beschriebenen Verfahren konnten Verluste an Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten verhindert werden. Vor allem wurde ein rasches und gefahrloses Zuschmelzen der zur Verhütung eines freien Raumes so weit als irgend möglich aufgefüllten Röhrchen erreicht. Hierauf wurden die Röhrchen sofort der

jeweiligen Reaktionstemperatur ausgesetzt und durch geeignete Vorrichtungen in fortwährende Drehung um ihre Querachse versetzt. Von Zeit zu Zeit wurden Röhrchen herausgenommen, in eine Kältemischung gesteckt und darin bis zur weiteren Untersuchung belassen.

Nach dem Abnehmen der Spitze wurde der Inhalt mit Schwefelkohlenstoff in einen getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel gespült und das Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden eines Schwefelrückstandes im Filtrat gewaschen (4—5 mal genügte). Der Schwefelkohlenstoff wurde in allen Fällen vor der Verwendung einmal destilliert. Das Aufbewahrungsgefäß enthielt stets blankes Kupferblech, um etwaigen freien Schwefel im Schwefelkohlenstoff zu binden.

Das im Tiegel befindliche Reaktionsprodukt wurde durch Absaugen an der Pumpe möglichst von Schwefelkohlenstoff befreit und der Tiegel jeweils 20 Minuten lang bei 100° getrocknet. Bei längerem Trocknen war die weitere Gewichtsabnahme geringfügig. Endlich wurde die Gewichtszunahme festgestellt. Bei den ersten Versuchen wurde nach dem Verfahren von Wilke-Dörfurt und Rhein[1]) zur Kontrolle jeweils noch eine Kupferbestimmung ausgeführt. Diese erwies sich jedoch bald als überflüssig. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, war die Methode recht brauchbar.

b) Ergebnisse.

Tabelle 3.

Temperatur: 98° C.

1	2	3	4	5	6
Nr. des Versuchs	Zeit nach Beginn in Minuten	Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g		Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	Schwefel ber. für CuS in %
		I	II		
1	1	0,2686	—	0,0186	37,93
2	3	0,2747	—	0,0247	50,04
3	6	0,2824	—	0,0324	65,33
4	12	0,2914	—	0,0414	83,20
5	25	0,2977	0,2983	0,0480	96,31
6	30	0,2981	0,2989	0,0485	97,30
7	70	0,2982	0,2988	0,0485	97,30
8	120	0,2989	0,2991	0,0490	98,21
9	300	0,2996	0,3000	0,0498	99,88

[1]) E. Wilke-Dörfurt und U. Rhein, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 380.

Zu Tabelle 3: Die Röhrchen wurden unter dauernder Drehung der Temperatur strömenden Wasserdampfes ausgesetzt. In der dritten Rubrik sind hier und in den folgenden Tabellen unter II die Werte von Doppelbestimmungen angegeben. Da die Analyse des Ausgangsmateriales einen Schwefelgehalt von 21,13%, also gegenüber dem Sulfür einen Mehrgehalt von 0,99% ergeben hatte, wurde dieser Betrag zu den aus Rubrik 5 errechneten Prozentgehalten addiert (Rubrik 6). Die Werte für die Versuche 1—5 wurden in einer zweiten Versuchsreihe ermittelt. Sie schließen sich, wie aus Fig. 2 und 3 zu ersehen ist, recht gut an die übrigen an.

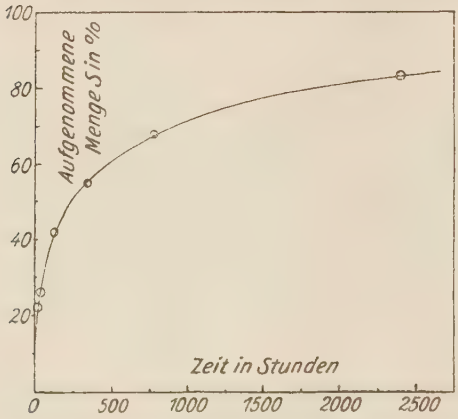


Fig. 2. Schwefelaufnahme von Kupfersulfür aus Schwefel–Schwefelkohlenstofflösung bei 25,4° C.

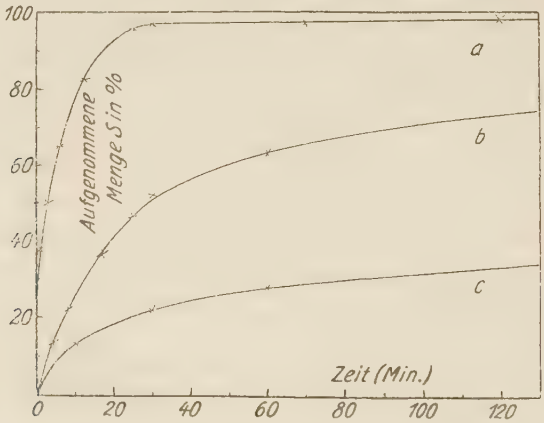


Fig. 3. Schwefelaufnahme von Cu_2S aus CS_2–S-Lösung. a) bei 98° C, b) bei 66° C, c) bei 51,8° C.

Zu Tabelle 4: Die Werte für die Versuche 1—4 wurden in einer zweiten Versuchsreihe ermittelt.

Zu Tabelle 5: Die Versuche 1 und 2 wurden getrennt von den übrigen ausgeführt. Bei Versuch 3 und 10 erfolgten Doppelbestimmungen.

Tabelle 4.

Temperatur: 66° C.

1	2	3		4	5
Nr. des Versuchs	Zeit nach Beginn in Minuten	Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g		Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	Schwefel ber. für CuS in %
		I	II		
1	4	0,2562	—	0,0062	13,30
2	8	0,2608	—	0,0108	22,44
3	17	0,2679	—	0,0179	36,54
4	25	0,2730	0,2728	0,0229	46,47
5	30	0,2763	0,2757	0,0260	52,62
6	60	0,2814	—	0,0314	63,34
7	150	0,2882	0,2880	0,0381	76,65
8	260	0,2897	0,2917	0,0407	81,81
9	320	0,2908	—	0,0408	82,01
10	380	0,2918	0,2916	0,0417	83,80
11	800	0,2947	0,2955	0,0451	90,55

Tabelle 5.

Temperatur: 51,8° C.

1	2	3	4	5
Nr. des Versuches	Zeit nach Beginn in Stunden	Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g	Aufgenommene Menge Schwefel in g	Schwefel ber. für CuS in %
1	$^1/_6$	0,2565	0,0065	13,90
2	$^1/_2$	0,2606	0,0106	22,04
3	1	0,2636 (32)	0,0134	27,60
4	4	0,2742	0,0242	49,05
5	6	0,2772	0,0272	55,00
6	7	0,2784	0,0284	57,39
7	23	0,2868	0,0368	74,07
8	45	0,2889	0,0389	78,24
9	52	0,2900	0,0400	80,42
10	70	0,2944 (49)	0,0447	89,75

Tabelle 6.

Temperatur: 25,4° C.

1	2	3		4	5
Nr. des Versuchs	Zeit nach Beginn in Stunden	Gewicht des Sulfür-Sulfidgemisches in g		Aufgenommene Menge Schwefel im Mittel	Schwefel ber. für CuS in %
		I	II		
1	$^1/_2$	0,2545	—	0,0045	9,93
2	$1^1/_2$	0,2546	—	0,0046	10,12
3	20	0,2611	—	0,0110	22,83
4	26	0,2616	—	0,0116	24,03
5	44	0,2620	0,2633	0,0127	26,21
6	115	0,2700	0,2713	0,0207	42,10
7	283	0,2777	0,2773	0,0275	55,60
8	785	0,2833	0,2839	0,0336	67,71
9	2377	0,2916	0,2916	0,0416	83,60

Durch Interpolation wurden aus den Kurven die Zeiten z ermittelt, nach denen 20% Umsatz erreicht war. Diese Zeiten, sowie die Logarithmen ihrer reziproken Werte, desgleichen die betreffenden reziproken absoluten Temperaturen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

t^0	T	$1/T \cdot 10^3$	z in Min.	$-\log z$
98	371	2,695	0,25	+ 0,602
66	339	2,94	6,5	− 0,813
51,8	324,8	3,08	23	− 1,362
25,4	298,4	3,35	700	− 2,845

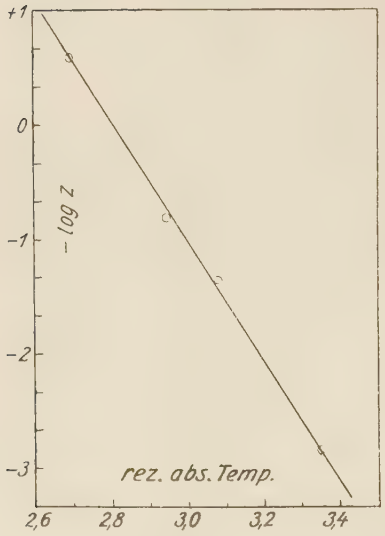


Fig. 4.

Unter Berücksichtigung der bei 98° und 25,4° ausgeführten Versuche ergibt sich als Differenz der reziproken absoluten Temperatur 0,655, und als Unterschied der der log z-Werte 3,447. Dann ist:

$$\Delta \log z / \Delta \frac{1}{T} = 3{,}447/0{,}655 = 5{,}263.$$

Durch Multiplikation mit der Gaskonstanten $R = 1{,}985$ und mit 2,303 wegen des Brigg'schen Logarithmus folgt:

$$Q_v = 4{,}571 \cdot 5{,}263 = 24{,}06 \text{ Cal.}$$

Trägt man die reziproken absoluten Temperaturen gegen $-\log z$ auf, so liegen alle ermittelten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Geraden (Fig. 4), deren Richtungstangens dem Wert 5,263 entspricht.

Die zur Ablösung beweglicher Schwefelatome im Kupfersulfidgitter nötige Energie ergibt sich daraus wie auf S. 18 ausgeführt zu 14,75 Cal.

Kapitel III.

Über die Reduktion des Kupfersulfids durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Wie von Fischbeck[1]) gezeigt worden ist, liefert die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenen Reaktionen zwischen einem Gas oder einer Flüssigkeit und einer festen Phase in gleicher Weise wie bei Reaktionen im homogenen System eine „Aktivierungswärme". Denn erfahrungsgemäß läßt sich die Temperaturabhängigkeit vieler Reaktionen im heterogenen System durch die Formel darstellen:

$$\frac{d \ln v}{d\, 1/T} = \frac{Q}{R},$$

wo v die Geschwindigkeit, T die Temperatur, R die Gaskonstante und Q die als Aktivierungswärme bezeichnete Wärmemenge bedeuten. Diese stellt die Energie dar, die erforderlich ist, um ein Mol der Reaktionsteilnehmer reaktionsfähig zu machen. Will man jedoch über den Mechanismus einer derartigen Reaktion keine näheren Annahmen machen, so handelt es sich eben nur darum, die aus dieser Formel abgeleiteten Werte von Q für verschiedene Stoffpaare zu ermitteln, ohne die Bedeutung von Q festzulegen.

Es hat sich gezeigt, daß die Reduktion des Kupfersulfids durch Wasserstoff

$$2\,CuS + H_2 = Cu_2S + H_2S,$$

für die wir jene Bestimmung ausgeführt haben, je nach der Art der Darstellung des Kupfersulfids verschieden verläuft. Zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit brauchbare Ergebnisse konnten mit gefälltem CuS nicht erhalten werden. Dazu geeignet erwies sich nur das Sulfid, das entsteht, wenn eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Kupferpulver einwirkt.

Über die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Zeit und der Temperatur ist beim Kupfersulfid wenig bekannt, obwohl diese Reaktion in der analytischen Chemie von Bedeutung ist.

[1]) K. Fischbeck, Z. Elektrochem. **35** (1929), 607.

a) Die Versuchsanordnung.

Durch das auf konstante Temperatur erhitzte Sulfidpulver wurde Wasserstoff hindurchgeleitet und die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs von Zeit zu Zeit bestimmt. Zur Heizung diente ein elektrischer Widerstandsofen, zur Temperaturmessung ein Platin-Platinrhodium Thermoelement mit dem üblichen Millivoltmeter. Das Reaktionsgefäß *G* (vgl. Fig. 5) war ein schwer schmelzbares Glasrohr. Dieses war nach unten ausgezogen und oben mit einem seitlichen Ansatz zur Ableitung der Reaktionsprodukte versehen. Das obere Ende wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Porzellanrohr mit Thermoelement eingeführt (*Th.*) war. Die Schichthöhe des Pulvers betrug bei Verwendung von 1 g Substanz 2—3 cm.

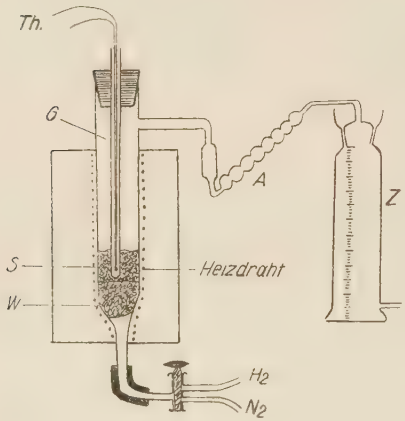


Fig. 5.

Von der üblichen horizontalen Anordnung, bei der die Substanz sich in einem Schiffchen befindet, wurde abgesehen. Das Reaktionsgefäß stand aufrecht im Ofen und das Sulfid (*S*) wurde auf einer Schicht Glaswolle (*W*) aufgeschichtet, damit der Wasserstoff das Pulver möglichst gut durchströmt. Von unten konnte mit Hilfe eines Zweiweghahnes nach Belieben gereinigter Stickstoff oder Wasserstoff eingeleitet werden. Der Stickstoff sollte eine Oxydation oder Reduktion des Sulfids während der Anheizperiode verhindern und wurde deswegen in langsamem Strome so lange durch das Gefäß geleitet, bis das Pulver die gewünschte Temperatur angenommen hatte. Dabei war eine geringe Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel nicht zu vermeiden.

Der Wasserstoff wurde in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, durchlief Waschflaschen mit Kaliumpermanganat, konzentrierter Natronlauge, konzentrierter Schwefelsäure, ein mit Kupferpulver beschicktes erhitztes Rohr, endlich einen Chlorcalciumtrockenturm und eine Röhre mit Phosphorpentoxyd. Das Volumen des unverbrauchten Wasserstoffs wurde in einem graduierten Zylinder (*Z*) gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes betrug in allen Fällen 8,3 cm³ in der Minute (250 cm³ in 30 Min.). Kleine

Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit waren ohne merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Der entstandene Schwefelwasserstoff wurde in einem mit doppelt normaler Natronlauge gefüllten 8-Kugelröhrchen (*A*) aufgefangen. Dieses wurde von Zeit zu Zeit ausgewechselt und die Menge des absorbierten Schwefelwasserstoffes mit Ferricyankalium[1]) titrimetrisch bestimmt.

In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß auch bei der doppelten Strömungsgeschwindigkeit ein solches Absorptionsgefäß ausreichte, um allen Schwefelwasserstoff zu absorbieren. In Blindversuchen ohne Sulfid konnte keine Spur H_2S nachgewiesen werden.

Der Hergang eines Versuches sei in Kürze wiedergegeben: Nach Reinigung und Trocknung des Reaktionsgefäßes wurde das Gewicht festgestellt, die Substanz eingefüllt und das Ganze erneut gewogen. Desgleichen wurde das Schutzrohr des Thermoelements gewogen. So konnte nach Beendigung des Versuches das Gewicht des Schwefels, der sich an den kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes niederschlug, ermittelt werden. Nach Anschluß der Auffanggeräte und Prüfung auf Dichtigkeit wurde das Gefäß in den vorgewärmten Ofen eingesenkt und ein schwacher Stickstoffstrom angestellt. Nachdem das Sulfid die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurde der Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt. Als Reaktionsbeginn wurde der Zeitpunkt des Einleitens von Wasserstoff angenommen. Der aufgefangene Schwefelwasserstoff wurde stets unmittelbar nach dem Auswechseln des Absorptionsgefäßes bestimmt.

b) Die Reduktion von synthetischem Kupfersulfid.

Zur Untersuchung gelangte zunächst das nach der früher beschriebenen Methode aus Kupfer und Schwefel in Schwefelkohlenstoff hergestellte (synthetische) Kupfersulfid. Von einer genauen Ermittlung der „Temperatur des Reaktionsbeginnes“ wurde abgesehen, da diese in der Hauptsache von der Empfindlichkeit der Methode und der Dauer der Beobachtung abhängt. Zudem ist kein Zweifel, daß sich dieselbe mit der Art des verwendeten Produktes, dessen Korngröße, Vorbehandlung und anderen Einflüssen verändern wird. Pickering[2]) fand, daß Kupfersulfid, das er nach drei verschiedenen Verfahren hergestellt hatte, stets bei 200°, wenn auch äußerst

[1]) S. Imoni, Jap. Journ. of Chem. 1 (1922), 43.

[2]) S. U. Pickering, Journ. chem. Soc. 39 (1881), 401.

langsam von Wasserstoff reduziert wurde. Demgegenüber konnte nach der beschriebenen Methode bei 285°, bei Verwendung von 1 g Sulfid und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8,3 cm³ Wasserstoff in der Minute, nach 90 Minuten noch keine Spur von Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Dagegen war die Schwefelwasserstoffentwicklung, wie aus Tabelle 8 zu ersehen ist, bei 330° schon recht erheblich. Die anschließenden Tabellen 9 und 10 geben den Reaktionsverlauf bei 390° und 440° wieder. (Fig. 6.)

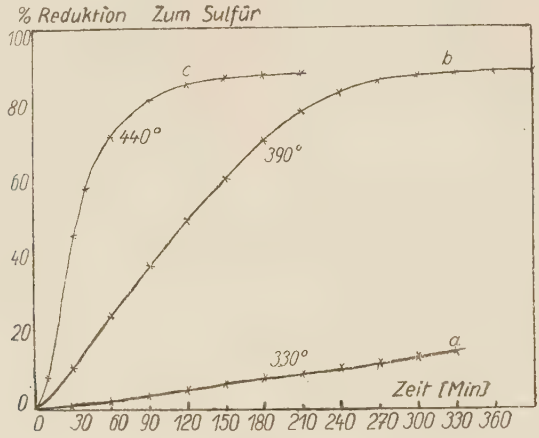


Fig 6.
Zeitlicher Verlauf der Reduktion von synthetischem CuS.

Tabelle 8.

Zeit in Minuten	cm³ titriert	% reduziert	Zeit in Minuten	cm³ titriert	% reduziert	Temp. 330° C
15	0,1	0,09	180	8,35	7,98	
30	0,7	0,67	210	9,75	9,32	
60	2,1	2,00	240	11,10	10,62	1 g
90	3,9	3,72	270	12,50	11,95	Sulfid
120	5,2	4,97	300	13,60	13,01	
150	7,0	6,69	330	14,85	14,20	

Tabelle 9.

30	11,00	10,52	240	83,15	79,51	390°
60	24,15	23,11	270	86,10	82,34	
90	37,95	36,29	300	87,65	83,82	1 g
120	49,95	47,77	330	88,20	84,34	Sulfid
150	61,25	58,57	360	88,30	84,44	
180	71,25	68,13	390	88,40	84,53	
210	78,95	75,50	420	88,40	84,53	

Tabelle 10.

Zeit in Minuten	cm^3 titriert	% reduziert	Zeit in Minuten	cm^3 titriert	% reduziert	Temp. 440° C
10	8,25	7,88	80	79,05	75,59	
20	30,45	29,12	90	82,00	78,41	
30	45,85	43,85	120	85,65	81,91	1 g
40	58,05	55,51	150	87,05	83,25	Sulfid
50	65,30	62,44	180	87,80	83,96	
60	71,80	68,82	210	88,50	84,60	
70	76,05	72,72	—	—	—	

Spalte 1 enthält die seit Beginn der Reduktion vergangene Zeit. Spalte 2 gibt die Zahl der insgesamt verbrauchten cm^3-n/10 Ferricyankaliumlösung wieder. In Spalte 3 ist in Prozenten angegeben, wieviel Sulfid zu Sulfür reduziert worden ist.

Die bei vollständiger Reduktion des Sulfids zum Sulfür erhaltenen Schwefelwasserstoffmengen bleiben hinter den berechneten zurück. Eine der Differenz entsprechende Menge Schwefel findet sich, wie durch Wägung festgestellt wurde, an den Wänden des Reaktionsgefäßes.

Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt während einer Induktionsperiode an (vgl. Benton und Emmet[1]), erreicht einen Maximalwert, um dann mit wachsendem Umsatz zu sinken. Anfangs wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, weil der Stickstoff in der Apparatur durch den Wasserstoff verdrängt werden muß und die Oberfläche des Sulfids aufgerauht wird. Mit fortschreitender Reduktion nimmt dann natürlich die Größe der Oberfläche wieder ab. Man kann annehmen, daß die Sulfidkörner sich im Augenblick der maximalen Reduktionsgeschwindigkeit bei allen Temperaturen im gleichen Zustand befinden. Um den Temperaturkoeffizienten zu ermitteln, sind die in der folgenden Tabelle enthaltenden Höchstwerte benutzt worden.

Tabelle 11.

t° C	T	$1/T \cdot 10^{-3}$	Max. Reduktionsgeschwindigkeit	Log. der maximalen Reduktionsgeschwindigkeit
330	603	1,658	0,045	— 1,347
390	663	1,508	0,46	— 0,337
440	713	1,402	22,2	+ 0,346

Neben den absoluten Temperaturen T sind in der dritten Spalte die reziproken absoluten Temperaturen angegeben. Spalte 4 enthält

[1]) A. F. Benton u. P. H. Emmet, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2728.

die in einer Minute freiwerdende Schwefelwasserstoffmenge, ausgedrückt in Kubikzentimeter n/10-Ferricyankaliumlösung, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hat. Für die Aktivierungswärme Q folgt dann

$$Q = 4{,}571 \frac{\Delta \log v}{\Delta\, 1/T} = 4{,}571 \frac{1{,}693}{0{,}256} = 30{,}2 \text{ Kcal}$$

bezogen auf ein Mol des entstehenden H_2S.

c) Die Reduktion von gefälltem Kupfersulfid.

Es wurde Kupfersulfid nach der von Jordis und Schweizer[1]) angegebenen Methode durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte hergestellt und in Kohlendioxyd getrocknet. Die Analyse ergab nach Jordis und Schweizer 65,5 % Cu, 32,6% S, 1,64% SO_4 und 1,46% H_2O. Die angegebenen Werte für Cu und S wurden nachgeprüft und bestätigt. Dieses Sulfid wurde in derselben Weise wie das synthetische Sulfid bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff reduziert. Die Tabellen 12, 13 und 14 und Fig. 7 geben den zeitlichen Verlauf der Reduktion wieder.

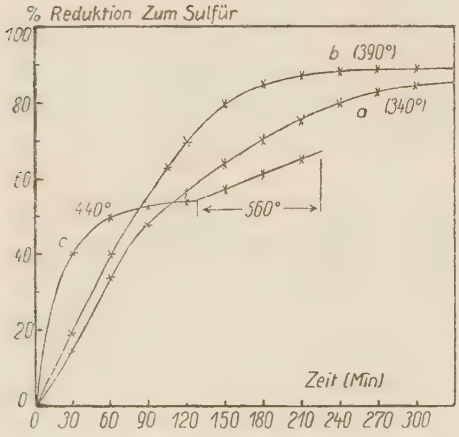


Fig. 7.
Zeitlicher Verlauf der Reduktion von gefälltem CuS.

Tabelle 12.

Temperatur 440° C			Temperatur 560° C		
1 Zeit in Min.	2 cm³ titriert	3 % reduziert	1 Zeit in Min.	2 cm³ titriert	3 % reduziert
30	42,70	40,83	150	59,65	57,04
60	51,95	49,68	180	64,15	61,35
90	55,05	52,64	210	67,70	64,74
120	56,75	54,27			

Wie oben enthält Spalte 1 die seit Beginn der Reduktion vergangene Zeit in Minuten, in der zweiten Spalte ist die Zahl der nach

[1]) E. Jordis u. E. Schweizer, Z. angew. Chem. **23** (1910), 577.

dieser Zeit insgesamt verbrauchten Kubikzentimeter n/10-Ferricyankaliumlösung angegeben und die dritte gibt in Prozenten an, wieviel Sulfid zu Sulfür reduziert worden ist.

Tabelle 13.

Temperatur 390° C.

1 Zeit in Min.	2 cm^3 titriert	3 % reduziert	1 Zeit in Min.	2 cm^3 titriert	3 % reduziert
30	19,50	18,65	180	89,25	85,35
60	42,05	40,21	210	91,05	87,07
105	66,20	63,31	240	91,90	87,88
150	83,55	79,90	270	92,20	88,17
			300	92,30	88,27

Tabelle 14.

Temperatur 340° C.

30	14,30	13,68	180	72,25	69,09
60	36,15	34,57	210	78,15	74,73
90	49,90	47,72	240	83,60	79,95
120	58,55	55,99	270	86,50	82,72
150	66,15	63,26	300	88,16	84,29

Die Ergebnisse sind überraschend. Einmal steigt die Reduktionsgeschwindigkeit im Beginn der Reaktion nur sehr langsam mit der Temperatur an. Ferner kommt die Reduktion bei 440° zum Stillstand, wenn etwa 50% Umsatz eingetreten ist (Fig. 7, Kurve *c*). Eine weitere Temperatursteigerung auf 560° ließ die H_2S-Entwicklung wieder aufleben. Augenscheinlich tritt bei 440° rasch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit ein, die bei tieferen Temperaturen langsamer erfolgt. Denn bei 340° und 390° ist die Reduktionsgeschwindigkeit des gefällten Sulfids größer als die des synthetischen Sulfids, wie das wegen der geringeren Korngröße des gefällten Sulfids zu erwarten ist. Bei 440° hingegen ist schon der nach 30 Minuten erzielte Umsatz beim gefällten Sulfid geringer als beim synthetischen.

Auf die Auswertung des Temperatureinflusses muß unter diesen Umständen bei dem gefällten Sulfid verzichtet werden, und man sieht, wie vorsichtig man beim Vergleich derart ermittelter Aktivierungswärmen sein muß. Verschiedene Oberflächenbeschaffenheit, Anwesenheit von Katalysatoren und chemische Verunreinigungen können das Resultat beeinflussen.

Als Beleg hierzu seien noch Versuchsergebnisse angeführt, die mit einem nach den Angaben von Vanino[1]) hergestellten Kupfersulfid erhalten wurden. Dasselbe war an der Luft bei 100° getrocknet worden.

[1]) Vanino, Präparative Chemie **1** (1925), 512.

Bei Verwendung von 1 g CuS und einer Strömungsgeschwindigkeit von 8,3 cm^3 Wasserstoff pro Minute waren nach zwei Stunden reduziert:

	Darstellung nach:		
Temperatur in °C	Vanino in %	Jordis, Schweizer in %	Synthetisch in %
320	1,39	ca. 50	ca. 5
390	7,32	„ 65	47,77
440	9,47	54,27	81,91

Zum Vergleich sind die unter gleichen Bedingungen ermittelten Werte der beiden anderen Sulfidsorten noch einmal angeführt. Die auffällige Reaktionsträgheit des an der Luft getrockneten Sulfids gegenüber Wasserstoff ist ohne Zweifel auf eine durch Oxydation entstandene oberflächliche Sulfatschicht zurückzuführen.

Kapitel IV.

Die Oxydation des Kupfersulfids durch Luft und Sauerstoff.

Bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 250° wurde über das auf konstante Temperatur erhitzte Sulfid (dessen Herstellung vgl. Kapitel I, S. 10) mit möglichst konstanter Strömungsgeschwindigkeit gereinigter und getrockneter Sauerstoff sowie Luft geleitet. Die Apparatur war dieselbe wie bei Ausführung der Reduktionsversuche. Als Absorptionsmittel für das entstandene Schwefeldioxyd diente n/10-Natronlauge. Hiervon wurde eine genau gemessene Menge in eine Porzellanschale gegeben und ein Teil hiervon in das Absorptionsgefäß eingesaugt. Der Rest wurde alsbald mit n/10-Salzsäure neutralisiert. Nach dem Ende des Versuchs wurde der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Schale zurückgespült und die nunmehr wieder alkalische Flüssigkeit zu Ende titriert. Dadurch wurde die Kohlensäureaufnahme aus der Luft durch die während des Versuchs in der Porzellanschale stehende Lauge auf ein Minimum beschränkt.

Die Oxydation des Sulfids läßt sich nicht durch eine einfache Gleichung darstellen. Denkbar sind z. B. folgende Umsetzungen:

I. $CuS + O_2 = Cu + SO_2$; II. $2CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2$;
III. $CuS + 2O_2 = CuSO_4$; IV. $2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$;
V. $CuS + CuSO_4 = 2Cu + 2SO_2$.

Welche hiervon tatsächlich eintritt, hängt in der Hauptsache von der Reaktionstemperatur ab. Nach den Versuchsergebnissen scheint die Oxydation in dem untersuchten Temperaturintervall zum größeren Teile nach Gleichung II zu verlaufen. Eine Einwirkung von Sauerstoff oder Luft unterhalb 250° auf das gebildete Kupfersulfür ist nicht anzunehmen. Dies geht auch aus Literaturangaben hervor.

Saito[1]) fand, daß beim Erhitzen von natürlichem und künstlichem Chalkotit Cu_2S an der Luft erst bei 300—320° eine Zer-

[1]) H. Saito, Science Reports **16** (1927), 37.

setzung zu CuO, $CuSO_4$ mitunter auch zu Cu_2O eintritt und daß bei sehr langsamem Erhitzen eine gute Sulfatausbeute erhalten wird.

Nach Hedvall und Norström[1]) setzt die Oxydation von Kupfersulfür in Sauerstoff bei 383° plötzlich sehr stark ein.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen 15 und 16 sowie in Figg. 8 und 9 zusammengestellt.

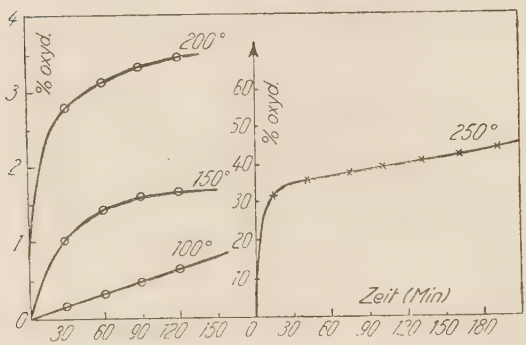


Fig. 8. Oxydation von 1 g CuS durch Sauerstoff.

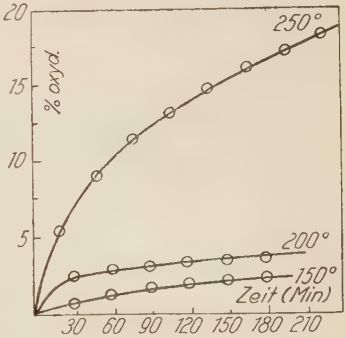


Fig. 9. Oxydation von 1 g CuS durch Luft.

Tabelle 15.

Temp. ° C	Zeit in Min.	cm³ titriert	% oxydiert	Temp. ° C	Zeit in Min.	cm³ titriert	% oxydiert
100	30	0,25	0,24	250	2	10,1	9,67
	60	0,40	0,38		4	20,0	19,10
	90	0,55	0,53		7	28,9	27,65
	120	0,70	0,67		13	34,9	33,40
					43	38,2	36,55
150	30	1,20	1,02		73	40,4	38,66
	60	1,50	1,43		103	42,2	40,38
	90	1,65	1,58		133	45,6	41,72
	120	1,70	1,63		163	46,0	43,06
	150	1,70	1,63		193	46,3	44,31
						1 g CuS	
200	30	2,95	2,82			Strömungsgeschwindigkeit	
	60	3,25	3,11			250 cm³ Sauerstoff in	
	90	3,45	3,30			30 Minuten	
	120	3,55	3,40				

Spalte 2 enthält die seit Beginn der Oxydation vergangene Zeit. Spalte 3 enthält die Anzahl cm³ n/10-Lauge, die insgesamt von der schwefligen Säure gebunden wurden. Spalte 4 enthält die Prozente der erfolgten Oxydation. Diese wurden errechnet in der Annahme, daß die Reaktion wenigstens zum größten Teile nach Gleichung II

[1]) J. A. Hedvall u. E. Norström, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 1.

verlaufe. Dann müßten von der aus 1 g Kupfersulfid entstehenden Schwefeldioxydmenge (0,3350 g) insgesamt 104,5 cm³ n/10-Lauge gebunden werden.

Tabelle 16.

Temp. °C	Zeit in Min.	cm³ titriert	% oxydiert	Temp. °C	Zeit in Min.	cm³ titriert	% oxydiert
150	30	0,75	0,72	250	18	5,70	5,46
	60	1,30	1,24		48	9,41	9,00
	90	1,70	1,63		78	11,73	11,23
	120	1,95	1,87		108	13,61	13,02
	150	2,10	2,01		138	15,18	14,53
	180	2,15	2,06		168	16,44	15,74
					198	17,76	17,00
200	30	2,80	2,68		228	18,72	17,87
	60	3,13	3,00				
	90	3,32	3,18			1 g CuS	
	120	3,41	3,26		Strömungsgeschwindigkeit		
	150	3,42	3,27		250 cm³ Luft in 30 Minuten		

Wie man aus den Tabellen ersieht, findet schon bei recht niedrigen Temperaturen eine Einwirkung von Sauerstoff auf das Sulfid statt. Bis zu 200° erhält man merkwürdigerweise im Luftstrom größere Schwefeldioxydmengen als im Sauerstoffstrom. Über 200° tritt dann plötzlich eine sehr starke Schwefeldioxydentwicklung im Sauerstoffstrome ein, welche die Schwefeldioxydbildung im Luftstrome bedeutend übertrifft. Bei allen Versuchen kam die Entwicklung jedoch sehr bald zum Stillstand, ohne daß sich aller Schwefel zu Schwefeldioxyd umgesetzt hatte. Eine Untersuchung des Reaktionsproduktes ließ geringe Mengen Kupfersulfat erkennen. So konnte beispielsweise im wäßrigen Auszug des bei 120°, 200° und 250° durch Luftsauerstoff oxydierten Sulfids je 20, 12 und 10 mg Kupfersulfat auf kolorimetrischem Wege nachgewiesen werden. Da es sich um verhältnismäßig geringe Mengen handelt, ist anzunehmen, daß sich auf dem Sulfid eine dünne Sulfatschicht bildete, welche bei diesen Temperaturen das Sulfid vor weiterer Oxydation schützte. Die Sulfatausbeute scheint um so größer zu sein, je niedriger die Rösttemperatur ist.

Eine Auswertung der Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivierungswärme kam bei dieser Sachlage nicht in Frage.

Kapitel V.

Der spezifische Widerstand des Kupfersulfids und sein Temperaturkoeffizient.

Bei Untersuchungen über die Diffusion von Schwefel durch Kupfersulfid wurde die Beobachtung gemacht, daß reines Kupfersulfid ein außerordentlich guter Leiter der Elektrizität ist. Der Widerstand gepreßter Pastillen war so klein, daß er sich mit der gewöhnlichen Meßmethode gar nicht mehr ermitteln ließ. Daher wurde vermutet, daß die bisher in der Literatur beschriebenen Messungen der Leitfähigkeit dieses Stoffes an Präparaten ausgeführt worden sind, deren Reinheit zu wünschen übrigließ. In der Tat stellte sich heraus, daß ein nach einer neuen Methode dargestelltes Sulfid einen spezifischen Widerstand besitzt, der nur etwa 21 bis 22mal so groß ist, als der des Kupfers. Es wurden Kupfersulfiddrähte von etwa 70 cm Länge und annähernd 0,1 cm Durchmesser untersucht. Diese wurden dargestellt, indem Kupferdrähte bei der Siedetemperatur des Schwefels in flüssigem oder dampfförmigem Schwefel bis zur Konstanz des Widerstandes sulfidiert wurden.

Die Leitfähigkeit des Kupfersulfürs war schon oft Gegenstand eingehender Untersuchung[1]). Auf eine Besprechung der zahlreichen Arbeiten kann hier verzichtet werden. Die älteren Arbeiten hat

[1]) M. Faraday, Pogg. Ann. **31** (1834), 241. — G. Karsten, Pogg. Ann. **71** (1847), 239. — W. Hittorf, Pogg. Ann. **84** (1851), 1. — Th. Du Moncel, Ann. chim. phys. (5), **10** (1877), 194 u. 459; Compt. rend. **81** (1874), 514. — S. H. Bidwell, Philos. Mag. (5) **20** (1885), 328; Beibl. **9** (1885), 793. — J. Garnier, Compt. rend. **120** (1895), 184. — S. Thompson, Nature **32** (1885), 336; **40** (1895), 233. — E. Erhard, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen **1885**, 175. — F. Beijerinck, N. J. f. Min. Beil.-Bd. **11** (1897), 439. — F. Streintz, Ann. Phys. **3** (1900), 1; **9** (1902), 854; Phys. Ztschr. **4** (1903), 106; **5** (1904), 159; **13** (1912), 163 u. 673. — M. J. Guinchant, Compt. rend. **134** (1902), 1224. — W. Mönch, Diss. Göttingen. 1905. — O. Reichenheim, Diss. Freiburg. 1906. — O. Weigel. N. J. f. Min., Beil.-Bd. **21** (1905), 325. — G. Bodländer u. K. Idaszewski, Z. Elektrochem. **11** (1905), 161. — R. v. Hasslinger, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. Abt. IIa, **115** (1906), 1541. — K. Baedeker, Ann. Phys. (4) **22** (1907), 749. — E. Posnjak, E. T. Allen u. H. Mervin, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 95. — G. Urasow,

Mönch in der Einleitung zu seiner Dissertation in recht ausführlicher Weise besprochen. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse neuerer Arbeiten findet sich bei Königsberger[1]).

Die Leitfähigkeit von Kupfersulfid ist nicht so oft gemessen worden. Von den älteren Autoren beschäftigten sich nur Streintz und Baedeker eingehender mit der Leitfähigkeit dieses Sulfids.

Streintz[2]) bestimmte den Widerstand von Preßkörpern aus gefälltem Sulfid zu 500 Mikrohm·cm. Einen Temperaturkoeffizienten gibt er nicht an.

Baedeker[3]) stellte durch kathodische Zerstäubung auf Glas oder Glimmer Kupferspiegel her, verwandelte diese unter Erwärmen in Schwefeldampf von niedrigem Druck in das Sulfid, maß den Widerstand und bestimmte mit der Mikrowage die Dicke der Schicht. Der spezifische Widerstand wurde bei Schichtdicken von mehr als 200 $\mu\mu$ unabhängig von letzterer gefunden. Die Übereinstimmung der Messungen war, wie Baedeker angibt, nicht sehr gut. Der spezifische Widerstand betrug 125 Mikrohm.cm (Cu 1,7 Mikrohm.cm). Den Temperaturkoeffizienten ermittelte Baedeker zu $\alpha = 0{,}0027$.

Die Angaben von Fischer[4]) sind äußerst unbestimmt. Über die Darstellung des von ihm untersuchten Kupfersulfidzylinders bringt er keine Angaben. Fischer fand einen spezifischen Widerstand von $1—2 \cdot 10^6$ Mikrohm.cm, wenn der Widerstand mit Gleichstrom, und einen spezifischen Widerstand von 260000 Mikrohm.cm, wenn er mit Wechselstrom bestimmt wurde. Diese Zahlen sind recht unwahrscheinlich. Sieht man von letzteren Angaben ab, so bleibt doch auch der Unterschied zwischen den von Streintz und Baedeker angegebenen Werten noch recht groß.

Tubandt[5]) und Mitarbeiter stellen in Übereinstimmung mit Hittorf[6]) und Bodländer und Idaszewski[7]) fest, daß das Kupfersulfid ein guter metallischer Leiter ist.

Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **51** (1919), 311. — C. Tubandt, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 105. — C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 1.

[1]) J. Königsberger, Handb. d. Elektr. von Graetz **3** (1923), 597.

[2]) F. Streintz, Ann. Phys. **3** (1900), 1; **9** (1902), 854. — Phys. Ztschr. **4** (1903), 106; **5** (1904), 159; **13** (1912), 163 u. 673.

[3]) K. Baedeker, Ann. Phys. (4) **22** (1907), 749.

[4]) P. Fischer, Z. Elektrochem. **32** (1926), 136.

[5]) C. Tubandt, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 105; **117** (1921), 1.

[6]) W. Hittorf, Pogg. Ann. **84** (1851), 1.

[7]) G. Bodländer u. K. Idaszewski, Z. Elektrochem. **11** (1905), 161.

Posnjak, Allen und Mervin[1]) haben sulfidhaltiges Sulfür untersucht. Bei Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen von Kupfersulfür, auf Grund welcher sie die Umwandlungstemperatur des letzteren bestimmten, fanden sie bei 102—104° eine plötzliche Zunahme des Widerstandes. Oberhalb dieser Temperatur war der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ. Mit zunehmendem Gehalt des Kuprosulfids an Kuprisulfid wurde diese diskontinuierliche Änderung des Widerstandes beim Umwandlungspunkt immer kleiner. In Präparaten mit acht oder mehr Prozent gelöstem Kuprisulfid trat die Umwandlung nicht mehr ein.

Geringe Beimengungen von CuS erniedrigen den spezifischen Widerstand des Sulfürs außerordentlich stark. Ein Zusatz von Kupfer andererseits erhöht den Widerstand des Sulfürs, indem es das als Beimengung vorhandene Sulfid in Sulfür verwandelt. Man wird also den Schluß ziehen dürfen, daß ein Kupfersulfidpräparat, das den geringeren Widerstand zeigt, die größere chemische Reinheit besitzt. Einen Überschuß an Schwefel nimmt das Sulfid nicht auf. Die Untersuchungen in Kapitel I zeigten, daß die Zusammensetzung des bei 100° C aus Kupfer und Schwefel entstandenen Produktes innerhalb der Analysengenauigkeit der Formel CuS entsprach. Auch in der Literatur finden sich Hinweise darauf, daß beim Einsenken von Kupfer in Schwefeldampf oder flüssigen Schwefel CuS das Endprodukt der Reaktion ist.

Hittorf[2]) hat aus Kupfersulfür durch Erhitzen mit Schwefelblumen bis unter den Siedepunkt des Schwefels Kupfersulfid erhalten. Desgleichen durch Erwärmen von Kupferpulver mit überschüssigem Schwefel bei niederen Temperaturen.

Preuner und Brockmöller[3]) stellten für ihre Dampfdruckmessungen CuS dar durch Vereinigung von kleinen Schnitzeln elektrolytischen Kupferbleches mit Schwefel in der Wärme. Das Produkt war nur an einigen Stellen mit einem schwärzlichen Überzug von Sulfür bedeckt. Die Vereinigung ging sehr rasch vor sich.

v. Wartenberg[4]) konnte bei der direkten Vereinigung von Kupfer und Schwefel zu Kupfersulfid die Bildungswärme des letzteren kalorimetrisch messen.

---

[1]) E. Posnjak, E. T. Allen u. H. Mervin, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 95.
[2]) W. Hittorf, Pogg. Ann. 84 (1851), 1.
[3]) G. Preuner u. L. Brockmöller. Z. phys. Chem. 81 (1912), 129.
[4]) H. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. 67 (1909), 446.

Versuchsteil.

Ein Kupferdraht, der, wie schon eingangs bemerkt wurde, eine Länge von etwa 70 cm und einen Durchmesser von etwa 0,1 mm aufwies, wurde in engen Spiralen um ein etwa 0,3 cm starkes Thermoelementschutzrohr *R* (Fig. 10) locker aufgewickelt. Die Zuleitungen bestanden, soweit sie mit Schwefeldämpfen in Berührung kamen, aus 0,5 mm starkem Nickeldraht (Ni) — weil Nickel vom siedenden Schwefel nur wenig angegriffen wird — und im weiteren aus dickem Kupferdraht (Cu). Die eine Zuleitung führte vom oberen Ende der Kupferspirale (*a*), die andere vom unteren Ende (*b*) durch das Innere des Schutzrohres zur Meßbrücke. Die Kontakte ließen sich in einfacher, aber befriedigender Weise durch mehrfaches Umwickeln der Kupferdrahtenden um den dickeren Nickeldraht herstellen. Nach der Sulfidierung waren die um den Nickeldraht gewickelten Kupferwindungen zu einem dicken Klumpen verschmolzen, so daß die Verbindung sehr fest war. Der Widerstand des Kupferdrahtes samt Zuleitung wurde vor jedem Versuch ermittelt. Die Messung des Widerstandes erfolgte mit der WHEATSTONE'schen Brücke unter Verwendung von Wechselstrom. Durch Zuhilfenahme eines Lautverstärkers konnte das Tonminimum überaus scharf ermittelt werden.

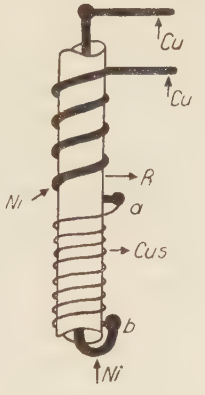


Fig. 10.

Die Kupferdrahtspule wurde in ein Reagenzglas aus schwer schmelzbarem Glas eingesenkt, in welchem sich so viel flüssiger Schwefel befand, daß die Spirale ganz darin untergetaucht werden konnte. Das Glas befand sich in einem kleinen elektrischen Ofen, dessen Temperatur zwischen 100 und 500° genügend konstant gehalten werden konnte. In den flüssigen Schwefel tauchte ein Hoskinthermoelement in einem Schutzrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Der verwendete Schwefel wurde aus einer filtrierten Schwefel–Schwefelkohlenstofflösung mit Petroläther ausgefällt und bei 100° getrocknet.

Die Verwandlung des Kupfers in das Sulfid wurde am besten im Dampf des siedenden Schwefels vorgenommen. Erst nachdem diese vollständig eingetreten war, wurde die Spule in den flüssigen Schwefel eingesenkt, um die Temperatur der Spule beim Abkühlen des flüssigen Schwefels mit dem Thermoelement messen zu können.

Den zeitlichen Verlauf der Schwefelung im Dampfe des siedenden Schwefels zeigt Fig. 11. Nach der ersten Minute setzt die Bildung

des Sulfürs ein. Der Widerstand steigt sehr stark an. Es tritt jedoch nach Ablauf einer weiteren halben Minute bereits ein rapides Sinken des Widerstandes ein. Das sich bildende Sulfid übernimmt nun die Stromleitung. Nach 6 Minuten hat der Widerstand seinen Endwert praktisch erreicht. Trotzdem wurde der Draht noch eine Stunde lang dem Schwefeldampf ausgesetzt.

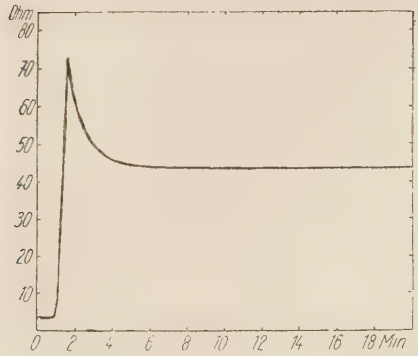


Fig. 11.

Nach dem Einsenken der Sulfidspule in den flüssigen Schwefel wurde die Heizstromstärke des Ofens um bestimmte Beträge erniedrigt, die Konvergenztemperaturen abgewartet und der jeweilige Widerstand gemessen. Die Resultate zeigt Tabelle 17 und Fig. 12, Kurve I.

Eine andere Spirale wurde, nachdem sie sulfidiert worden war, im Dampfraum abgekühlt und dann der Widerstand in Kälte-

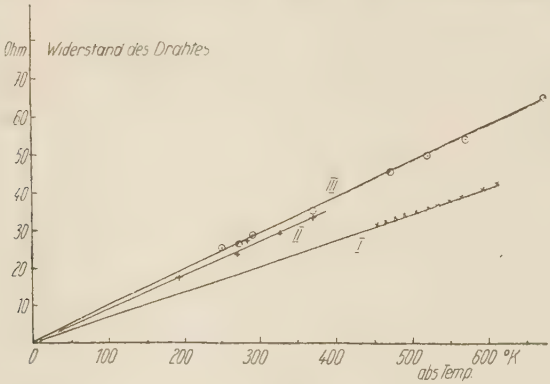


Fig. 12.

mischungen und bei der Temperatur des siedenden Wassers in Luft bestimmt (Tabelle 18 und Fig. 12, Kurve II). Diese Spirale befand sich natürlich in einem dünnwandigen Glasschutzrohr.

Eine dritte Spirale wurde wieder in flüssigen Schwefel eingetaucht. Dann wurde abgekühlt und nach dem Erstarren des Schwefels das Glas mit der in den Schwefel eingebetteten Spirale auf verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 400° gebracht (Tabelle 19 und Fig. 12, Kurve III).

Tabelle 17.
Sulfiddraht in flüssigem Schwefel

Temp. in ° C	Widerstand in Ohm
340	42,08
322	40,84
293	38,89
278	37,93
264	36,99
249	36,05
233	35,14
218	34,23
207	33,33
193	32,45
182	31,62

Tabelle 18.
Sulfiddraht in Luft

Temp. in ° C	Widerstand in Ohm
98	33,4
55	29,2
11,5	26,5
0	23,7
−79	17,2

Tabelle 19.
Sulfiddraht in festem Schwefel

Temp. in ° C	Widerstand in Ohm
398	64,0
300	53,6
280	49,6
200	45,5
98	35,5
20	28,9
0	26,8
−22	25,7

Es wird verständlich sein, daß es nicht gelang, an einer einzigen Sulfidwendel bei allen Temperaturen Widerstandsmessungen auszuführen. Die Wendeln zerbrechen überaus leicht. Besonders die in Schwefel eingebetteten Spiralen zerreißen sehr bald beim Erstarren des Schwefels. Der Versuch, in festen Schwefel eingebettete Spiralen herzustellen, gelang ein zweites Mal nicht wieder. Die nach dem zweiten Verfahren hergestellten Wendeln waren zwar gegen Temperaturänderungen weniger empfindlich, um so mehr aber gegen mechanische Erschütterungen.

Da die Menge der Substanz sehr gering ist und den Spiralen stets freier Schwefel anhaftet, war eine Analyse der Drähte unmöglich. Die Struktur der Drähte wurde unter dem Mikroskop beobachtet. Im Anschliff zeigte sich, daß dieselben hohl sind. Waren sie in Schwefel eingebettet worden, so enthielten sie im Kern elementaren Schwefel. Kamen sie mit flüssigem Schwefel nicht in Berührung, so befand sich im Inneren ein Hohlraum. Die Wandung des Sulfidschlauches war homogen.

Auf die Größe des Temperaturkoeffizienten ist die Form der Drähte ohne Einfluß. Derselbe wird auch durch Spalten, Risse und dergl. nicht geändert. Der spezifische Widerstand selbst wird sich allerdings nicht mit großer Sicherheit angeben lassen. Die Übereinstimmung der bei den drei Versuchen ermittelten Quotienten aus den Widerständen des Kupferdrahtes vor und des Sulfiddrahtes nach der Einwirkung ($W_{Cu} : W_{CuS}$) macht es wahrscheinlich, daß keine merkliche Rißbildung eingetreten ist. Der spezifische Widerstand des Sulfids σ_{CuS} berechnet sich aus W_{Cu} und W_{CuS}, dem Ver-

hältnis der Molvolumina des Sulfids und des Kupfers $\frac{v_{CuS}}{v_{Cu}}$ [1]) und dem spezifischen Widerstand σ_{Cu} des Kupfers zu:

$$\sigma_{CuS} = \frac{W_{CuS}}{W_{Cu}} \cdot \sqrt[3]{\frac{v_{CuS}}{v_{Cu}}} \cdot \sigma_{Cu}.$$

Der Quotient $W = \frac{W_{CuS}}{W_{Cu}}$ bei 0° C ergab sich nach den Versuchen I, II und III zu

$$W_I = 15{,}2; \quad W_{II} = 17{,}2; \quad W_{III} = 17{,}5.$$

Daraus berechnet sich mit $v_{Cu} = 7{,}143$, $v_{CuS} = 20{,}57$ und $\sigma_{Cu} = 1{,}7$ Mikrohm·cm für CuS bei dem Versuch

I $\sigma_0 = 36{,}76$ Mikrohm·cm,
II $\sigma_0 = 41{,}60$ „
III $\sigma_0 = 42{,}33$ „

Dem spezifischen Widerstand nach steht das Kuprisulfid dem Blei und Antimon nahe. Der Widerstand ist also wesentlich kleiner als ihn Streintz und Baedeker angeben (500 bzw. 125 Mikrohm·cm).

Der Temperaturkoeffizient α wurde, da die Widerstandswerte, wie Fig. 12 zeigt, mit Ausnahme der Reihe IV gewissen Schwankungen unterliegen, graphisch ermittelt, indem durch die Versuchspunkte gerade Linien gelegt wurden. Aus dem Tangens dieser Geraden und dem entsprechenden abgelesenen Widerstandswert bei 0° C ergibt sich:

$$\alpha_I = \left(\frac{dW}{dT}\right) \frac{1}{W_0} = 0{,}0037; \quad \alpha_{II} = 0{,}0037; \quad \alpha_{III} = 0{,}0036.$$

Der erhaltene Wert für α ist größer als der von Baedeker [2]) gefundene (0,0026) und kommt dem der reinen Metalle (0,004) ziemlich nahe.

Damit ist die metallische Natur der Leitfähigkeit des Kuprisulfids erneut bestätigt. Bemerkenswert ist es, daß der Widerstand im Gebiet von — 80° bis 440° C der Temperatur proportional ist. Es tritt auch kein Umwandlungspunkt auf.

---

[1]) Spez. Gew. des CuS nach Posnjak, Allen und Mervin 4,65, Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1916), 95.

[2]) K. Baedeker, Ann. d. Phys. (4) **22** (1907), 749.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren zur Reindarstellung von Kupfer-(2)-sulfid aus Kupferpulver und schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff angegeben.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Kupfersulfids wurde ermittelt und bei 25° ein Wachsen der Geschwindigkeit der Kupfersulfidbildung um das $3^1/_2$fache ihres Betrages pro 10° Temperaturerhöhung festgestellt.

Aus der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit und der Bildungswärme des Kupfersulfids wurde die Auflockerungswärme des Kupfersulfids, also die Wärmemenge, die nötig ist, um ein ungeladenes Schwefelatom aus dem Raumgitter des Kupfersulfids abzulösen und beweglich zu machen, zu 14,75 Kcal berechnet.

3. Die Aktivierungswärme des festen Kupfersulfids in seiner Reaktion mit Wasserstoff hat sich zu 30,2 Kcal (bezogen auf ein Mol des entstehenden Schwefelwasserstoffs) ergeben.

Synthetisches, aus den Elementen hergestelltes Kupfersulfid verhielt sich bei der Reduktion anders als das gefällte Sulfid.

4. Der Oxydationsverlauf des Kupfersulfids durch Luft und Sauerstoff wurde bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Die Einwirkung verlief in der Hauptsache nach der Gleichung: $2\,CuS + O_2 = Cu_2S + SO_2$. Die vollständige Oxydation des Sulfidschwefels zu Schwefeldioxyd wurde jedoch durch oberflächliche Sulfatbildung verhindert.

5. Der spezifische Widerstand des Kupfersulfids und sein Temperaturkoeffizient wurde an einem nach einer neuen Methode dargestellten Kupfersulfid neu bestimmt. Es ergab sich der spezifische Widerstand zu 36,76 Mikrohm·cm und als Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{,}0036$.

Lebenslauf.

Am 18. Mai 1905 wurde ich, Oskar Dorner, als Sohn des Oberlehrers Gustav Dorner und seiner Ehefrau Anna geb. Steiner in Edenbachen O/A. Biberach geboren. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule in Bopfingen trat ich in die dortige Realschule ein. Von Frühjahr 1919 ab besuchte ich die Oberrealschule in Aalen und ab Frühjahr 1920 die Oberrealschule in Tübingen, welche ich Ostern 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1923 bezog ich zum Studium der Naturwissenschaften die Universität Tübingen. Vom Sommersemester 1924 ab widmete ich mich daselbst dem speziellem Studium der Chemie. Im Februar 1926 legte ich den ersten Teil, im Mai 1927 den zweiten Teil des Verbandsexamens ab. Ferner bestand ich im Februar 1927 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Im Sommersemester 1927 praktizierte ich im Hygienischen Institut der Universität (Abteilung Lebensmitteluntersuchungsstelle). Vom Wintersemester 1927/28 ab war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.